

## ⑫ 公開特許公報 (A)

平3-149298

⑮ Int. Cl. 5

C 11 D 7/54  
17/08  
C 12 S 3/04

識別記号

府内整理番号

⑯ 公開 平成3年(1991)6月25日

8827-4H

7614-4H

7803-4B\*

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全16頁)

⑭ 発明の名称 乾燥漂白組成物におけるカプセル化した酵素

⑯ 特願 平2-225466

⑯ 出願 平2(1990)8月29日

優先権主張

⑯ 1989年9月1日 ⑯ 米国(US)⑯ 402,207

⑯ 発明者	デビッド・エル・デレ ーイ	アメリカ合衆国カリフォルニア州サンラモン、ミステイ・ スプリング・コート87
⑯ 発明者	デイル・エス・スタイル チエン	アメリカ合衆国カリフォルニア州バイロン、セイル・コー ト1432
⑯ 発明者	ジエイムス・デイ・ミ ツチエル	アメリカ合衆国カリフォルニア州アラモ、サーパト・サー クル1694
⑯ 出願人	ザ・クロロソクス・カ ンパニー	アメリカ合衆国カリフォルニア州オークランド、ブロード ウェイ1221
⑯ 代理人	弁理士 竹内 澄夫	外2名

最終頁に続く

## 明細書

1. 発明の名称 乾燥漂白組成物におけるカプセル化  
した酵素

## 2. 特許請求の範囲

1. 酸化性漂白剤と酵素粒とを含有し、酵素の安定性が酵素粒と酸化性漂白剤との親密な接触にも拘らず可溶性を不當に損なうことなく長期化されている漂白組成物であって、

アルカリ金属過ホウ酸塩、アルカリ金属過炭酸塩、過酸化水素付加物、及びそれらの混合物から成る群から選ばれた酸化性漂白剤と、

酵素核を実質的に包被する水溶性のアルカリ金属ケイ酸塩コーティングをもつヒドラー酵素粒とから成り、

前記コーティングは少なくとも1種の保護剤を含み、該保護剤は遷移金属、還元剤及びこれらの混合物から成る群から選ばれたものである漂白組成物。

2. 前記酸化剤が過炭酸ナトリウムである請求項1に記載の漂白組成物。

3. 前記ヒドラーがプロテアーゼ、リパーゼ、アミラーゼ、セルラーゼ、及びこれらの混合物から成る群から選ばれる請求項1に記載の漂白組成物。

4. 前記ヒドラーがプロテアーゼである請求項3に記載の漂白組成物。

5. 前記保護剤が遷移金属の塩から成る請求項1に記載の漂白組成物。

6. 前記遷移金属塩が銅、ニッケル、鉄、コバルト塩、及びこれらの混合物から選ばれる請求項5に記載の漂白組成物。

7. 前記コーティングがさらにアルカリ金属炭酸塩を含む請求項1に記載の漂白組成物。

8. 酸化性漂白剤の存在下での長期保存にも拘らず酵素の安定性が強化され、水性媒体中での酵素の可溶性が改良されている乾燥粒状酸化性漂白剤と酵素の組成物であって、

a) アルカリ金属過ホウ酸塩、アルカリ金属過炭酸塩、過酸化水素付加物、及びこれらの混合物から成る群から選ばれた酸化剤と、

b) アルカリ金属ケイ酸塩と、還元剤、遷移金属及びこれらの混合物から成る群から選ばれた添加物とにより実質的に完全に包被されたヒドラーーゼと  
から成る漂白組成物。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔発明の技術分野〕

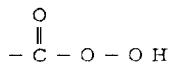
本発明は家庭用の布漂白剤に関するもので、より具体的には酸化性漂白剤、特に有機ペルオキシ酸漂白剤を主剤とし、酵素を含有する乾燥漂白組成物に関するものである。酵素は漂白組成物中でその安定性を強化するためコーティングされた個々別々の粒体として存在する。酵素のコーティングは、酵素を漂白組成物による劣化から保護する1種又はそれ以上の活性剤を含有する。

#### 〔発明の背景〕

漂白組成物は永年家庭において布の漂白及び洗濯のため使用されている。次亜塩素酸塩化合物に基づく液状漂白剤は、安価で有効性が高く、製造が容易で安定であるので、広く使用されている。

しかし、近代的合成染料の出現と近代的な自動洗濯機の使用により漂白技術にも新しい要件が入ってきて、異なるタイプの漂白組成物の必要性を生み出している。この必要性を満たすため、そして家庭用の漂白剤の効用を広く伸ばすため近年異なる漂白剤系が導入されている。

近年特に興味があるのは、ペルオキシ酸化合物に立脚した乾燥漂白組成物である。過酸化物は化学的官能基



の1個又はそれ以上の存在により高い酸化能力をもっている。

活性酸化剤に加え、汚れ除去の目的のため1種又はそれ以上の酵素を用意することも同様望ましい。酵素は、高分子量の汚れ残基を洗濯媒体に容易に溶解する低分子量のモノマー又はオリゴマーに開裂することにより或る種の汚れ及びシミを劣化させ、除去を促進する、又は基質を他の精製物に変換させる能力がある。酵素は基質特異性の利

- 3 -

点をもつ、すなわち酵素は特異な結合だけを攻撃し、普通は洗濯されるべき物質に化学的影響を与えない。かような酵素の例は、汚れを加水分解することができる酵素であって、インターナショナル・ユニオン・オブ・バイオケミストリーによって“ヒドラーーゼ”として分類されている酵素群から選ばれるものである。ヒドラーーゼの中に分類されるのは、プロテアーゼ、アミラーゼ、リバーゼ、及びセルラーゼである。

酵素は過酷な環境で変性（分子構造を変化）しやすいや過敏なタンパク質であって、或る変化が酵素を無効にすることがあり得る。有機過酸のような強酸化性漂白剤は、特に暖かい湿った環境に或る濃度の酸化性漂白組成物があると、酵素の安定性に有害である。

酵素を安定化し、かつ酵素と洗剤又は漂白剤との良好な混合物をもたらすための種々の方法が提案されている。酵素はクレー、デンプン、及びアミン化多糖類などの担体に種々に付着され、また洗剤担体に膠着されてさえいる。酵素は粒状化さ

- 4 -

れ、押出しされ、フィルムに包被されたりし、また着色剤を与えられたりする。酵素の安定性を強化するため、酵素をタンパク質と混ぜたり、保存環境の相対湿度を下げたり、漂白剤を別々の粒体に分けたり、還元剤及びpH緩衝剤を加えたりする試みがなされている。しかし、ペルオキシ酸漂白組成物における酵素の不安定性は、特に酵素と漂白剤が密に混じり合っているペルオキシ酸漂白組成物の長期保存において依然として困難をもたらし続けている。

#### 〔発明の概要〕

本発明は酵素含有酸化性漂白組成物、特に有機二過酸（ジペルアシド）に基づく漂白組成物に関する。より具体的にこの組成物は、酵素の可溶性を支える一方で、酸化剤の存在下における長期保存中に酵素の安定性をもたらすものである。

改良組成物は、酵素を漂白組成物中で劣化に対し有効に耐性あるものとすると共に洗濯中に見られるような水性媒体中に入れた時十分な可溶性をもたらす材料で酵素をコーティングし又はカプセ

ル化することにより調製される。特にアルカリ性材料は保護剤として働き、酸化剤をそれが酵素と接触して変性させる前に中性化する。かような保護剤の例は、ケイ酸ナトリウム及び炭酸ナトリウムであり、この両者とも酸化剤による酵素への侵食を物理的にブロックし、酸化剤を化学的に中性化する。活性な保護剤にはまた還元剤、例えば亜硫酸ナトリウム及びチオ硫酸ナトリウムなど、並びに抗酸化剤、例えばBHT(ブチル化ヒドロキシトルエン)及びBHA(ブチル化ヒドロキシアニソール)などのようなラジカルチェーン酸化を禁じるものが含まれる。遷移金属、特に鉄、コバルト、ニッケル及び銅は酸化剤の破壊を早める触媒として働き、従って酵素を保護する。これらの活性酵素保護剤は担体、殊にそれ自身では酵素を保護しないが、可溶性を強め、保護剤にとって分散剤又は担体として働く水溶性ポリマーと共に使用することができる。

標準的な漂白組成物添加剤、例えばビルダー、增量剤、緩衝剤、光沢剤、芳香剤等々を、個別の

酵素粒体及び酸化性漂白剤に加えて酵素含有酸化性漂白組成物に含めることができる。

従って本発明の目的は、酸化性漂白剤を含有している組成物において変性から保護されている酵素を提供することである。

本発明の他の目的は、水性媒体中で可溶性であるコーティングされた酵素を提供することである。

本発明の他の目的は、保存中の安定性が増強された酵素を含有する酸化剤漂白組成物を提供することである。

本発明のさらに他の目的は、酵素含有過酸漂白組成物中に安定化された酵素をもたらすことである。

#### 〔発明の具体的開示〕

以下で特に断らない限り、すべての百分率、比、又は部は重量による。

#### 酵 素

酵素は在來の特に洗剤と漂白剤を含む組成物への公知の添加物であって、汚れやシミを侵食することにより洗剤のクリーニング効果を改善するよ

- 7 -

うに働く。酵素は、粒、小さな丸い又は針状の纏集物の形で販売されている。

酵素の粒(prill)の断面を第1図の顕微鏡写真に示す。このような粒を伝統的な乾燥洗剤に添加した時、この酵素は洗剤混合物から分離する傾向があった。この困難の解決策として酵素を粒状化(グラニュレーション)すること、すなわち酵素をデンプン又はクレーなどのような担体に付着させること、又は酵素を圓形洗剤成分上に直接スプレーすることが行なわれた。このような技術は過去に知られている比較的穏和な乾燥洗剤組成物については適切であった。しかし、この粒状化技術は新しい、より強力な酸化性漂白組成物による劣化から酵素を保護するには適切であると認められていない。

基質、例えば汚れを加水分解することができる酵素が普通穏和な漂白組成物に利用される。これら酵素のインターナショナル・ユニオン・オブ・バイオケミストリーで受容されている名前はヒドローゼである。ヒドローゼには、限定ではなく、ブ

- 8 -

ロテアーゼ(タンパク質系基質を消化する)、アミラーゼ(カーボヒドラーーゼとしても知られ、炭水化物を消化する)、リパーゼ(エステラーゼとしても知られ、脂肪を消化する)、セルラーゼ(セルロース系多糖類を消化する)、及びこれらの混合物が含まれる。

プロテアーゼ、特にアルカリ性プロテアーゼがこの発明での使用に好ましい。アルカリ性プロテアーゼは、タンパク基質を加水分解して特に例えば問題になる血や草の汚れをより可溶性にするので、特に洗濯用途に有用である。

市販のアルカリ性プロテアーゼは、バクテリア(*Bacillus subtilis*)の種々の種族から導かれる。これらプロテアーゼはまたサブチリジン(subtilisins)としても知られる。これの非限定的な例には、ブランド名 Esperase ®、Savinase ®、及び Alcalase ®としてノボ・インダストリーA/S(デンマーク、バグスバエルド)から入手できるプロテアーゼ、ブランド名 Maxatase ®及び Maxacal ®でジスト-プロカデス N.V (オランダ、テ

ルフト)から販売されているもの、並びにブランド名 Milezyme ® APLでマイルズ・ラボラトリーズ(インディアナ州エルクハート)から販売されているものがある。酵素の混合物も本発明に含められる。米国特許第4,511,490号(スタニスロウスキほか)も参照。

市販のプロテアーゼは粒(ブリル)、粉体又は粉碎した酵素として供給される。これら酵素には安定剤、例えばトリエタノールアミン、クレー又はデンプンなどを含めることができる。

その他の酵素も、プロテアーゼに加えて又は代えて本組成物に使用することができる。リパーゼ及びアミラーゼが本組成物に用途を見出しえる。リパーゼは米国特許第3,950,277号の3欄15~55行に記載されている。その記載をここに援用する。適当なアミラーゼには Rapidase ®(フランスのソシエテ・ラビダーゼから)、Maxamyl ®(ジスト-プロカデス N.V. から)、Termamyl ®(ノボ・イシダストリーA/Sから)、及び Milezyme ® DAL(マイルズ・ラボラトリーズから)がある。セルラ

ーゼも混合するのに望ましく、米国特許第4,479,881号(タイ)、第4,443,355号(ムラタほか)、第4,435,307号(バーベスガードほか)、及び第3,983,002号(オーヤほか)の記載が援用される。

本発明で使用するのに好適な酵素レベルは、コーティングしていない酵素に基づいて、約0.1%から10%、より好適には0.25%から3%、最も好適に0.4%から2%までである。

#### 酸化性漂白剤

酵素は熱、湿気及び化学作用による劣化を受けやすい。特に、酵素は強い酸化剤と接触すると急速に変性されてしまう。一般に従来の技術、例えば粒状化(グラニュレーション)は、乾燥次亜塩素酸塩及びペルオキシ酸漂白剤に基づくような強酸化性組成物内で酵素を保護するのに十分ではない。その上、水性媒体内で過酸化水素を発生する化合物は保存中の酵素に有害な作用をもちやすい。このような化合物にはアルカリ金属過ホウ酸塩(過ホウ酸ナトリウム一水和物又は四水和物)、過炭酸塩(過炭酸ナトリウム)及び種々の過酸化水素付

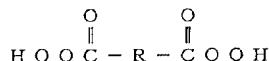
- 11 -

加物がある。

酸化性漂白剤は一般に水性媒体中で約0.1から50 ppmのA.O.(活性酸素)、より一般的には約0.1から30 ppmのA.O.を与える。A.O.についての分析及び記載は“パー・アシド・アンド・ペーオキサイド・オキシデーションズ”オキシデーション、pp213~258(1968)(ドクター・エス・エヌ・ルイス)に見られる。この記載をここに援用する。

有機ジ過酸は良好な酸化剤であり、業界で有用な漂白剤として知られている。興味ある有機ジ過酸が多くの長鎖二酸から合成され得る。米国特許第4,337,213号(1982年6月29日、マリノウスキほか)は選ばれた酸をH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の存在下でH<sub>2</sub>Oと反応させることによる過酸の製造を記載している。

有機ジ過酸は次の一般的構造をもつ。



ここでRは炭素原子数4から20、より好適に6から12までの直鎖アルキルである。特に好適なのはジペルオキシドデカンジオイックアシド(DPDDA)

- 12 -

[ここでRは(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>]、及びジペルアゼライン酸(DPAA)[ここでRは(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>]である。

ペルオキシ酸を含む洗剤漂白剤は一般に発熱抑制剤も含有しており、これは存在する水の量を抑制することにより発熱性劣化からペルオキシ酸漂白剤を保護するためである。典型的な発熱抑制剤は水和塩例えばMgSO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>混合物である。ペルオキシ酸と発熱抑制剤を粒状体の中に組み合わせ、かのような粒状体の水含有量を慎重に調節することにより、組成物に存在する酵素の安定性を増加させることができることが見出されている。同時係属中の米国特許出願第899,461号参照。本発明で有用なその他の酸化剤は過ホウ酸ナトリウム一水和物及び四水和物と過炭酸ナトリウムである。

#### その他の添加剤成分

本発明の漂白剤-酵素組成物には組成物の用途及び保存により決定される添加剤成分が添加され得る。漂白組成物は同時係属米国出願第899,461号(1986年8月12日出願)に開示されている。

一般式 HOOC-R'-COOH (ここでR'

は1から10までの炭素原子で、例えばアジピン酸はR'=(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>である)の有機ジカルボン酸は洗剤漂白組成物に望ましい添加剤である。かような有機酸はジ過酸(もし存在するなら)を希釈する働きがあり、漂白生成物を使用する時は洗い水のpH調整を助ける。

ジ過酸が発熱抑制剤と共に、かつ任意的に有機酸と共に、粒状形で存在する時は、バインダー材を使用することにより粒体の物理的一体性を維持することが特に望ましい。このような材料は漂白材が運搬中及び取扱い中に粉になったり割れたりするのを防ぐ働きがある。中性化されていない重合体酸は特に興味あるもので、これを使用すると洗剤漂白剤組成物中のジペルオキシン酸につきものの不快臭を大幅に減少させ又は除去できる。

蛍光白色剤(FWA)は、木綿と合成遷移の黄変に反対作用するから、漂白組成物に含めるのに望ましい成分である。FWAは、洗濯及び(又は)漂白工程中に布に吸収される。FWAは、紫外線を吸収し、これについて大体青の波長範囲の可視光

として発光させることにより機能する。この結果の光は光沢ある白色化効果を生じ、これが漂白した布の黄変又は渦りを打ち消す作用をする。このようなFWAはチバ・ガイギー・コーポレイション(スイス、ベーゼル)から“Tinopal”的商品名で商業的に入手できる。同様なFWAは、米国特許第3,393,153号(ジンマーラーほか)に開示されている。この記載をここに援用する。

FWAの保護を与えるため、アルカリ性希釀剤(酸化から保護する)、バインダー材、及び任意に増容材、例えばNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、及び着色材と混合することができる。ついで混合物を圧縮して粒子(パーティクル)を作り、これを漂白組成物と混和する。FWAパーティクルは漂白組成物の約0.5%から10%(重量)を構成し得る。

漂白組成物に快い香りを与える芳香剤が一般に含まれる。芳香剤は漂白剤による酸化を受けやすいから、ポリビニルアルコールなどの重合体材料でカプセル化するか、又はデンプン若しくは砂糖などに芳香剤を吸収させて、これをピーズ

- 15 -

に成形するか、などにより保護され得る。これら芳香剤ピーズは水に可溶性であるから、漂白組成物を水に溶かした時芳香剤は駆放されるが、保存中は漂白剤による酸化から芳香剤は守られている。

芳香剤はまた漂白剤を入れてある容器の上部空間に快い香りを与えるのにも使用される。例えば米国特許第4,858,758号(ミッセルほか)参照。

緩衝剤、ビルダー及び(又は)増容剤も漂白組成物に存在させ得る。ホウ酸及び(又は)ホウ酸ナトリウムは組成物のpHを緩衝するのに好適なものである。その他の緩衝剤には炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、及びその他のアルカリ性緩衝剤がある。ビルダーにはケイ酸ナトリウム及びカリウム、リン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、テトラポリリン酸ナトリウム、アルミニシリケート(ゼオライト)、及びナトリウムスルホスキンネートなどの有機ビルダーがある。増容剤も含めることができる。最も好適な増容剤は硫酸ナトリウムである。緩衝剤、及び増容剤は、組成物全体がサラサラ流動する乾燥性組成物となる

- 15 -

ように粒状で添加される。緩衝剤は組成物の5%から90%(重量)の範囲でよく、他方ビルダー及び(又は)増容剤も約5%から90%の範囲であり得る。

#### コーティングされた酵素

コーティングされた酵素は、酵素を漂白剤の酸化に耐性あるものと共に水性媒体に入れた時十分な可溶性を許容する材料で酵素を実質的に完全にコーティングするか又はカプセル化することにより調製される。

コーティングに含まれた酵素を保護する活性剤には種々のカテゴリーがある。すなわちアルカリ性又は中性材料、還元剤、抗酸化剤、及び遷移金属である。これらの各々と同じ又は異なるカテゴリーの他の活性剤と共に使用してもよい。特に好適な実施態様においては、還元剤、抗酸化剤及び(又は)遷移金属が、優勢的にアルカリ金属ケイ酸塩及び(又は)アルカリ金属炭酸塩から成り立つコーティングに含まれる。

最も好適なコーティングは、酸化剤による攻撃

に対し物理的障壁を作ると共に排除できる酸化剤を積極的に中和することにより化学的障壁ともなる。pH約11を越える塩基(アルカリ)性材料、より好適にはpH12から14のアルカリ金属ケイ酸塩、特にケイ酸ナトリウム、及びかようなケイ酸塩とアルカリ金属炭酸塩又は重炭酸塩、特に炭酸ナトリウムとの混合物は、このような好適なコーティングをもたらす。ケイ酸塩、又はこれと炭酸塩若しくは重炭酸塩との混合物は、その水性分散液を酵素の核に適用した時均一なガラス状マトリックスを形成するので特に望ましいと思われる。これはコーティングを効果あらしめる担体物質の必要をなくすであろう。アルカリ金属炭酸塩又は重炭酸塩の添加は酵素コーティングの可溶性を改良することができる。かのような炭酸塩又は重炭酸塩のケイ酸塩中の水準は所望の安定性／可溶性特徴を実現するように調整することができる。塩又はその混合物のpHはその塩の10%水溶液として測定される。

その他の好適なコーティングには上記のような

アルカリ性材料を、それと接触する酸化剤を中和するように化学的に反応する1種又はそれ以上の活性剤と組み合わせたものがある。上記したアルカリ性材料に加えて、活性剤には還元剤、すなわち亜硫酸ナトリウム及びチオ亜硫酸ナトリウム；抗酸化剤、すなわちBHA及びBHT；並びに遷移金属、特に鉄、コバルト、ニッケル及び銅が含まれる。これら活性剤は、単独で、又は他の反応剤と組み合わせて使用することができ、或いは担体、特にフィルム形成能があり水溶性であるポリマー、すなわち自身は強化した酵素安定性をもたらさないが、活性剤の可溶性を強めるものと一緒に使ってもよい。活性剤が本質的に不活性な担体の中に入れられた時は、酵素のための積極的な保護を与える。

本発明で活性剤として使用し得る材料は除去性の酸化剤に対し種々の方法で有効な障壁を形成する。塩基性添加剤、例えば炭酸ナトリウム及びケイ酸ナトリウムは酸性の酸化剤を中和する。還元剤、例えば亜硫酸ナトリウムやチオ硫酸ナトリウ

ム、及び抗酸化剤、例えばBHAやBHTは除去性酸化剤の効果をそれと化学反応することにより減少させる。遷移金属(すなわち鉄、コバルト、ニッケル、銅及びこれらの混合物)は酸化剤の分解を触媒するように働き、從って酵素を保護する。還元剤、抗酸化剤、及び遷移金属はアルカリ金属ケイ酸塩と組み合わせて、或いは適当な担体と組み合わせるかのいずれかで酵素コーティングに使用され得る。

ここで用いる活性剤のための適当な担体は、活性剤の存在しない時は酵素の安定性をもたらす必要はないが、酸化剤による分解に耐えるため保護剤の存在下で十分非反応性でなければならない。適当な担体には、水溶性ポリマー、界面活性剤／分散剤、及び塩基性材料がある。水溶性ポリマーの例には、ポリアクリル酸(商標名 Alcosperse 157A)、ポリエチレングリコール(Carbowax PEG 4600)、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン及び Gantrez ES-225(登録商標、ポリ(メチルビニルエーテル／マレイン酸)のモノエチル

エステル)がある。担体として用途を見出す界面活性剤の例には潤滑剤、例えばシェル・ケミカル・カンパニーの Neodol®、ローム・アンド・ハースの Triton(共に非イオン系界面活性剤である)がある。

アルカリ性である活性保護剤にはアルカリ金属ケイ酸塩及び炭酸塩、特にケイ酸-及び炭酸ナトリウム、ナトリウム及びカリウム、最も好適にはケイ酸ナトリウム及び炭酸ナトリウムがある。しかしアルカリ金属ケイ酸塩を保護剤として使用する時は、十分な可溶性をもたらすように注意しなければならない。ケイ酸塩のモジュラスがその水性媒体中ににおける可溶度を決定する。モジュラス(すなわち  $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$  の比)が 3.22:1 のケイ酸ナトリウム、例えば PQ ブランド "N" ケイ酸ナトリウムは適当な酵素安定性を与えるが、U.S. 洗濯条件下で低い可溶性しか与えない。モジュラス 2:1 のケイ酸ナトリウム、例えば PQ ブランド "D" ケイ酸ナトリウムは認められる安定性と十分な可溶性との両方を与える。本発明で使用に好

適なのはモジュラス約1:1から3:1まで、より好適には約1:1から2.75:1、最も好適には1.5:1から2.5:1まで(コーティングへの他の添加物がないとして)のケイ酸ナトリウムである。しかし3:1より大きいモジュラスをもつケイ酸ナトリウムも、特に還元剤例えば亜硫酸ナトリウムなどの添加物と組み合わせられる時は利用できる。この添加物はケイ酸塩の結晶構造を変えてコーティングをより可溶性にするとと思われる。

アルカリ金属ケイ酸塩又は炭酸塩は、十分な水溶性を確保するために水溶性担体と共に使用することができる。アルカリ金属ケイ酸塩及び(又は)アルカリ金属炭酸塩の混合物が使用され得る。

最も好適な実施態様において、ケイ酸ナトリウムはコーティング中に5~100% (重量)、好適に40~100%、より好適に60~100%の量で存在し得る。同様に、炭酸ナトリウムはコーティング中に0~99% (重量)、好適に2~50%、より好適に4~25%の量で存在し得る。炭酸ナトリウム又はカリウムはコーティング中に0~99% (重量)、好適

に2~50%、より好適に4~25%の量で存在することができる。

その他の保護剤は種々な可溶性と種々な安定性の効果を与える。遷移金属は、少量以上で存在するなら洗い液中で過酸の分解を起こさせるようである。従って遷移金属はコーティング中に1~200ppm、好適に2~1000、より好適に50~500ppmの量で存在することが一般的に好ましい。還元剤は触媒的に過酸を分解すものではないから、コーティング中に1~60% (重量)、好適に1~50%、より好適に2~40%の量で存在し得る。同様に、抗酸化剤も触媒的に過酸を分解しないから、コーティング中に0.1~20% (重量)、一般に0.5~15、より普通に0.75~10%の量で存在し得る。可溶性を助ける活性剤の濃度の変動は当業者に明らかであろう。遷移金属と酸化剤各種との相互作用に関する議論はM. W. リスター、カナディアン・ジャーナル・オブ・ケミストリー、34:479 (1956年) 及びK. ハガカワほか、ブルティン・オブ・ザ・ケミカル・ソサエティ・オブ・ジャパン、47:116

2に見られる。

酵素を保護するのに要する保護活性剤の量は、一部では酸化性漂白剤の性質、環境の温度及び相対湿度、並びに予期される保存時間の長さに依存する。その上、コーティング中に要求される保護剤の量は使用される保護剤又はその組み合わせのタイプによって変化する。

塩基性材料例えばアリカリ金属ケイ酸塩は最少5% (重量)で存在してもよく、コーティングの主要部を構成してもよく、或いは単独でコーティングとして使用してもよい。

還元剤はコーティング材料中に0.1~60% (重量)で、普通は1~50%で、より普通には2~40%で存在し得る。抗酸化剤はコーティング材料中に0.1~20% (重量)、普通に0.5~15、より普通に0.75~10%で存在し得る。遷移金属は1~2000ppm、普通に2~1000ppm、より普通に50~500ppmの濃度で存在し得る。

特に好適なのは、炭酸ナトリウムを伴う、又は伴わないケイ酸ナトリウムのコーティングで、遷

移金属が50~500ppmの濃度で存在しているものである。

酵素は任意の物理的形体でコーティングされ得る。普通市販されている酵素粒は、流動化して、流動床スプレー・コーティングすることができるから、特に便利なコーティング用の形を与える。第1図は酵素の粒子構造を示す走査顕微鏡写真である。第3図は商業的に入手し得る他の形の酵素を略示するもので、核担体物質1と酵素層2とフィルム層3とを有し、フィルム層は酵素が粉塵化する特性を最小限にする働きをする。流動床スプレー・コーティングにおけるコーティング法は、反応剤の経済的使用を許容する一方で、粒子の良好な被覆をもたらす。酵素は、粒子状又はその他の形状でも、例えばミキシング法、スプレー法、浸漬法又は吸い込ませ(blotting)によりコーティングされ得る。その他のコーティングの形も他の形の酵素には適当であり、当業者には容易に明らかであろう。必要な場合は、コーティング材料に対する酵素表面を提供するため湿润剤又

はバインダー例えば Neodol® 25-12又は45-7を使用してもよい。

第2図は、酵素粒2を示す走査電子顕微鏡写真である。酵素粒2はPQブランド"D"ケイ酸ナトリウムでコーティングされている。コーティング4は未コーティング粒子の重量の約25.5%から成る。第2図の酵素粒は、エアロマティック®流動床、モデルSTREA-1を使って、流速5g/分、流動化空気速さ130m³/時、噴霧化空気圧1.3バル、床温度55°Cでコーティングされた。噴霧化されたコーティングは15%のケイ酸ナトリウムと85%の水とから成るものであった。平均コーティング厚は約14ミクロンであった。

第4図は本発明に従う可溶性保護コーティング4で被覆された酵素を示す模式的断面図である。

コーティングの厚さは、或る程度、コーティングの適用技術に依存する。酵素粒が"D"ケイ酸ナトリウム溶液を使って15%重量増にコーティングされた時は、コーティングは平均約10ミクロン厚であった。同じ酵素粒と同じコーティングで25%

の重量増にコーティングした時は平均で約14ミクロン厚のコーティングとなった。総体に、コーティングは未コーティング酵素の重量の約3~500%又はそれ以上、好適に5~100%、より好適に10~40%、最も好適に15~30%(重量)から成るであろう。コーティング厚が増加すると所与のコーティングについて酵素の可溶性が低下することは明らかである。従って望ましいのは、実質的に完全に粒子を被覆し又はカプセル化するコーティングであって、均一かつ耐久的であり、適用が容易で、コートされた粒子の凝集をほとんど又は全く生じることがなく、水性媒体中で適切な溶解性をもたらすと共に適当に酵素の活性を保護するようなコーティングをもたらすことである。

本明細書で酵素の適当な保護というのは、酵素が閉じた環境内で酸化性漂白剤と密に接触した後に残る活性酵素の百分比をいう。高い熱と高い相対湿度は酵素の変性を促進するから、酵素の安定性は便宜90°F(32°C)、85%相対湿度で測定される。適当な安定性は、コーティングされた酵素の

- 27 -

安定性が少なくとも2倍、好適には4倍、そしてより好適には4週間又はそれ以上の後に、である時、コーティングにより与えられるのである。実験条件は、20%のDPDDA、9%のMgSO₄、10%のアジピン酸及び1%のバインダーと、残りがNa₂SO₄及び水から成るDPDDA(ジペルオキシドデカンジオイックアシド)粒体少なくとも20%(重量)をもつペルオキシ酸漂白配合物と酵素を混合することを含む。

コーティングされた酵素粒は、洗濯条件下で酵素が容易に解放されるのに十分な溶解性を洗剤溶液中でもたらさなければならない。標準的洗剤溶液は1.5gのタイド®洗剤(プロクター・アンド・ギャンブル)を1ℓの水に20°Cで溶解することにより作られる。一般に、酵素を含有しているコーティングされた個々の粒子の90%が約20°Cの洗剤溶液中で約15分以内、好適には約12分以内、より好適には約8分以内に溶解し、分散し、又は崩壊すべきである。

コーティングされた酵素は、酸化性漂白組成物

- 28 -

に用途を見出す。かような漂白組成物の典型的配合例は下記の通りである。

#### 配合例 A

成 分	重量%
過酸粒	1~80
pH調節粒子(ホウ酸)	1~5
コーティングした酵素粒 (コートしない酵素の重量で)	0.1~10
FWA粒子	0.5~10
芳香料ビーズ	0.1~2
増容剤(Na₂SO₄)	残余

#### 配合例 B

成 分	重量%
過酸粒	1~50
pH調節粒子(ホウ酸)	10~50
コーティングした酵素粒 (コートしない酵素の重量で)	0.5~4
FWA粒子	0.5~5
芳香料ビーズ	0.1~1

増容剤 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )	残余
配合例 C	
成 分	重量 %
DPPDA	5 ~ 15
ホウ酸	7 ~ 20
F W A	0.1 ~ 1
コーティングした酵素粒 (コートしていない酵素の重量で)	0.3 ~ 2
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	残余

上記配合例は例示的なものである。本発明の酸化性漂白剤／コーティング酵素組成物のガイドラインに入る限りその他の配合も意図される。配合におけるコーティングされた酵素粒の重量%は、コーティングの重量によって大いに変動する。配合における酵素量は一般にコーティングされてない酵素の重量で0.1~10%の範囲内入ることが意図される。

好適な実施例は、過酸漂白剤が安定した粒体で認められ、水分含有量が米国特許出願第899,461

号に従って慎重に調節されている漂白組成物を与える。過酸粒と個々の酵素粒とは各々その他の成分と乾燥混合されて、コーティングされた酵素粒を含有する乾燥漂白組成物を生じる。

### 実験

アルカリ金属ケイ酸塩コーティングは実質的に酵素を包被する可溶性の殻を生じ、これが酵素を酸化性漂白剤から保護する。このコーティングに追加的な保護活性剤を使用することは、コーティングされた酵素の安定性又は可溶性を増加させるかもしれないし、減少させるかもしれない。同様に、担体内に保護剤が存在することは酵素粒の可溶性を変動させるかもしれないが、担体だけに比べて酵素の安定性を増加させるであろう。次の表1は種々のケイ酸塩、担体及び反応性添加剤の安定性及び可溶性を示すものである。

- 31 -

表 1  
コーティングした酵素の安定性と可溶性

コーティング	安定性 (90°F/85% RHで 残る酵素%)			可溶性 (溶解する時間、 分)	
	2週間	3週間	4週間	50%	90%
1.未コート <sup>1</sup>	7.4	9.4	4.2	1	3
2."N" <sup>2</sup> /金属 <sup>3</sup>	78.2	49.5	23.6	NM <sup>4</sup>	NM <sup>4</sup>
3."N" <sup>2</sup> / $\text{Na}_2\text{SO}_4$	65.3	48.8	7.6	1.5	3
4."D" <sup>5</sup>	95.4	73.8	73.8	2	4.5
5."D" <sup>5</sup> /金属 <sup>3</sup>	75.5	88.3	87.4	2.5	5
6."D" <sup>5</sup> / $\text{Na}_2\text{SO}_4$	87.5	69.9	65.6	1.5	3.5
7."D"/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$	92.5	91.3	68.4	2	3
8.PVA <sup>6</sup>	73.3	18.2	3.6	1	2
9.PVA <sup>6</sup> /BHT <sup>7</sup>	74.4	83.7	32.1	NM <sup>4</sup>	NM <sup>4</sup>

その他の試験条件: Alcalase<sup>①</sup>酵素を、DPPDA粒20%を含有するペルオキシ酸漂白組成物と酵素の混合物として試験した。混合物は4オンスボール箱にシールして保存した。

- <sup>1</sup> = コーティングしていない酵素、3回試験の平均
- <sup>2</sup> = ケイ酸ナトリウム、モジュラス 3.32、すなわち PQブランド"N"ケイ酸ナトリウム
- <sup>3</sup> = 遷移金属
- <sup>4</sup> = 測定せず
- <sup>5</sup> = ケイ酸ナトリウム、モジュラス 2、すなわち PQブランド"D"ケイ酸ナトリウム
- <sup>6</sup> = ポリビニルアルコール
- <sup>7</sup> = プチル化ヒドロキシトルエン

- 32 -

可溶性は各場合において、1lの水に1.5gのタード<sup>②</sup>洗剤（プロクター・アンド・ギャンブル）を添加した標準洗剤溶液で測定した。溶液中20ppmの酵素を試験した。コーティング前の酵素の重量はコーティングの重量増に応じて調整した。攪拌を続けながら分別物を除去した。3mlの分別物が、最初の1分間につき15秒間隔で、その後1.5、2、2.5、3、3.5、4、4.5、5、6、8、10、12、15、20、25及び30分に溶液から除去された。コーティングしない対照を値の対応性を確保するためコーティングした試料の各セットごとに試験した。

安定性は次のように分析した。1lの容積フラスコに0.05Mのホウ酸塩緩衝剤を3分の2満たした。4mlの1.5M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ を添加してDPPDAを冷した。泡が出たら、必要により追加の冷却剤を一時に1ml添加する。10gの試料を添加し、側部をホウ酸塩緩衝剤ですすぎ、10分間攪拌した。ついで混合物をホウ酸塩緩衝剤で1lに希釈し、攪拌を5分間続けた。8mlの溶液をピペットでバイアルに移し、8mlの追加緩衝剤を添加した。これで緩

衡剤 1 mL 当り 0.075 g の Alcalase® ができる。希釈液 3 mL を各分析試料ごとにピペットで科学用自動分析器に入れた。

特に断らない限り、試料の安定性はコーティングした酵素を DPDDA 粒 20% 含有ペルオキシ酸漂白組成物と混合した後に測定した。この混合物はついで 4 オンス二重ポリ・コーティングボール箱に密封保存した。

酵素粒はエアロマティック® 流体床モデル STRE A-1 を使って、5 g / 分の流速、流動化空気速さ 130 m³ / 時、噴霧化空気圧 1.3 パール、床温度 55 °C でコーティングされた。

"D" 及び "N" ケイ酸ナトリウムは PQ コーポレーションの "D" 及び "N" ケイ酸ナトリウムを指す。

#### 例 1

酵素とジペルオキシ酸洗剤組成物とを 1 つの容器内に各々入れ、しかし互いに物理的に接触させないようにした。

0.14 グラムの Alcalase® 2.0 T 試料を開いた 20 mL バイアルに入れた。このバイアルをついで前記

配合例 C に従うジペルオキシ酸漂白組成物を含んでいる 8 オンスジャーの中に入れた。ついで 8 オンスジャーを密封し、100° F (37.8 °C) で 4 週間保存した。4 週間後の酵素活性は元の水準の活性の 53% であった。閉じたバイアル内で 100° F で 4 週間保存された Alcalase® 2.0 T の対照試料は元の水準の 97% の酵素活性を示した。

これは単に物理的に離しておくだけではジペルオキシ酸漂白組成物の近くにある作用から酵素を守るのに十分でなかったことを示している。こうして酵素を保護する活性剤が、認め得る安定性を実現するため要求される。

#### 例 2

ヒドラーーゼ酵素をコーティングするのにシェラックを使った。200 g の Alcalase® 2.0 T を流動床スプレーコーターに入れて、約 100 m³ / 時の温風 (50~55 °C) の流れで流動化させた。シェラックの溶液をエタノールで 18% 固形分に希釈し、流動化した酵素の上へノズルにより 6~10 g / 分の割合でスプレーした。乱流エアミキサー内を支配して

- 35 -

いた温度は約 45 °C であった。容易に流れる粒状化した酵素組成物をついでコーティングした。コーティングされた酵素は次のような特徴があった。コーティングはコーティングしていない酵素の重量の 22% を占めた。粒状体は洗剤溶液内で 20 °C で 20 分間に 50% の溶解度、27 分間に 90% の溶解度を示した。コーティングした酵素のジペルオキシ酸漂白組成物中の安定性は、90° F / 85% RH (相対湿度) で 2 週間保存後に 46% の酵素が残っていた。

同じ条件下でコーティングしない酵素の安定性は 7.4% であった。これは、容認できる安定性を得ることはできるが、コーティングを注意深く選択しないと安定性が容認できなくなることを示している。

#### 例 3

ポリエチレングリコールをヒドラーーゼ酵素のコーティングに使用した。200 g の Alcalase® 2.0 T を流動床スプレーコーターに入れ、そこで約 130 m³ / 時の温風 (50~55 °C) の流れによって流動化した。20% の PEG Carbowax® (ユニオン・カーバイ

ド) と、30% の水と、50% のエタノールの溶液を流動化した酵素の上へノズルによって 3 g / 分の割合でスプレーした。乱流エアミキサー内を支配していた温度は約 45 °C であった。容易に流れる粒状化した酵素組成物をついでコーティングした。コーティングされた酵素の特徴は次の通りであった。コーティングは未コーティング酵素の重量の 20.6% を占めた。粒状体は洗剤溶液中で 20 °C で 0.75 分間に 50% の溶解度、1.5 分間に 90% の溶解度を示した。コーティングした酵素のジペルオキシ酸漂白組成物中の安定性は 90° F / 85% 相対湿度で 2 週間保存後に 13.8% の酵素残留であった。コーティングしなかった酵素の同じ条件下での安定性は 7.4% であった。

これは、単なる物理的分離では酵素を酸化性化合物から保護するのに十分でないことを示している。酸化性化合物を中和するように働くと共に洗剤漂白剤に適当な可溶性を与える化学的障壁が要求される。

#### 例 4

- 37 -

4部(重量)のAlcalase®2.0Tをビーカー内で1部のNeodol®45-7(シェル)に100°F(37.8°C)で添加した。炭酸ナトリウムを一時に1部ずつ激しく攪拌しながら総量8部の炭酸ナトリウムとなるまで添加した。重量増百分比は、酵素の重量に対し約225%であった。約20%の過酸粒を含有する乾燥漂白組成物中で100°Fで4週間後にコーティングした酵素の安定性は83%であったのに比べ、コーティングしていない酵素の同じ条件下でのそれは67%であった。

## 例 5

モジュラス2.00のケイ酸ナトリウムをヒドロゼ酵素のコーティングに使用した。

200gのAlcalase®2.0Tを流動床スプレーコーターに入れ、そこで約130m³/時の温風(50~55°C)の流れによって流動化した。“D”ケイ酸ナトリウムを水で44%固形分から25%固形分に希釈して流動化した酵素の上へノズルにより7g/分の割合でスプレーした。乱流エアミキサー内を支配していた温度は約50°であった。容易に流れる粒状化

した酵素組成物をついでコーティングした。コーティングした酵素の特徴は次の通りであった。コーティングは未コーティング酵素の重量の22.5%を占めた。粒状体は洗剤溶液中で20°Cで2分間に50%の溶解度、4.5分間だと90%の溶解度を示した。コーティングした酵素の安定性は90°F/85%相対湿度で4週間後74%の酵素残留であり、コーティングしていない酵素の同じ条件下での安定性は4%であった。

## 例 6

遷移金属を例5のケイ酸ナトリウムに添加した。200gのAlcalase®2.0Tを流動床スプレーコーターに入れ、そこで約130m³/時の温風(50~55°C)の流れによって流動化した。“D”ケイ酸ナトリウム溶液に各々100ppmの銅(硫酸銅として)、鉄(硫酸鉄として)、コバルト(硫酸コバルトとして)、及びニッケル(硫酸ニッケルとして)を含有させたものを流動化した酵素の上からノズルにより6g/分の割合でスプレーした。乱流エアミキサー内を支配した温度は約50°Cであった。容易に流れる粒

- 39 -

状化した酵素組成物が得られ、ついでコーティングされた。コーティングした酵素はコーティングしていない酵素の重量の22%を占めた。粒状体は洗剤溶液中で20°Cで2.5分間に50%の溶解度を示し、5.0分間に90%の溶解度を示した。コーティングした酵素のジペルオキシ酸漂白組成物中の安定性は90°F/85%相対湿度で4週間後87%の酵素が残留し、コーティングしていない酵素の同じ条件下での安定性は4%であった。

## 例 7

炭酸ナトリウムを例5のケイ酸ナトリウムに添加した。

200gのAlcalase®2.0Tを流動床スプレーコーターに入れ、そこで約130m³/時の温風(50~55°C)の流れによって流動化した。15%の“D”ケイ酸ナトリウム固形分、10%のNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、及び75%の水から成る溶液を流動化した酵素の上へノズルにより6g/分の割合でスプレーした。乱流エアミキサー内を支配した温度は約50°Cであった。容易に流れる粒状化した酵素組成物が得られ、ついでコ

- 40 -

ーティングされた。コーティングされた酵素の特徴は次の通りであった。コーティングは未コーティング酵素の重量の20.5%を占めた。粒状体は洗剤溶液中で20°Cで1.5分間に50%の溶解度、3.5分間に90%の溶解度を示した。コーティングした酵素のジペルオキシ酸漂白組成物中における安定性は90°F/85%相対湿度で4週間保存後66%の酵素が残留した。コーティングしていない酵素の同じ条件下での安定性は4%残留であった。

## 例 8

亜硫酸ナトリウム(還元剤)を例5のケイ酸ナトリウムに添加した。

200gのAlcalase®2.0Tを流動床スプレーコーターに入れ、そこで約130m³/時の温風(50~55°C)の流れによって流動化した。亜硫酸ナトリウムを水に溶かした。ついでこれを“D”ケイ酸ナトリウムに加えて、1.2%の“D”ケイ酸ナトリウム固形分、8.4%の亜硫酸ナトリウム及び79%の水を含む溶液とした。この溶液を流動化した酵素の上へノズルによって7g/分の割合でスプレーした。乱流

エアミキサー内を支配する温度は約50°Cであった。容易に流れる粒状化した酵素が得られ、ついでこれはコーティングされた。コーティングされた酵素は次のような特徴があった。コーティングは未コーティング酵素の重量の17%を占めた。コーティングは60%の"D"ケイ酸ナトリウムと40%の亜硫酸ナトリウムを含むことを目標とした。粒状体は洗剤溶液中で20°Cで2分間に50%の溶解度、3分間に90%の溶解度を示した。コーティングした酵素のジペルオキシ酸漂白組成物中における安定性は90°F/85%相対湿度で4週間保存後に68%の酵素残留であった。

## 例 9

モジュラス3.22のケイ酸ナトリウムをヒドラーーゼ酵素のコーティングに使った。溶解度はモジュラス2.0のケイ酸ナトリウムに比べて著しく低下した。

200 g のAlcalase® 2.0 T を流動床スプレーコーターに入れ、そこで約130 m³/時の温風(45~50°C)の流れにより流動化した。“N”ケイ酸ナトリウム

を44% 固形分（購入時）から25% 固形分に水で希釈した。この溶液を流動化した酵素の上へノズルにより5 g/分の割合でスプレーした。乱流エアミキサー内を支配した温度は約45°Cであった。容易に流れる粒状化した酵素組成物をついでコーティングした。コーティングした酵素の特徴は次の通りであった。コーティングは未コーティング酵素の重量の35%を占めた。粒状体は洗剤溶液中で20°Cで11.5分間に55%の溶解度、20分間に90%の溶解度を示した。コーティングした酵素のジペルオキシ酸漂白組成物中の安定性は90°F/85%相対湿度で4週間保存後に64%の酵素残留であった。コーティングしない酵素の同じ条件下での安定性は4%であった。

## 例 10

ポリビニルアルコールをヒドラーーゼ酵素のコーティングとして使った。溶解度は良好であったが、酵素の4週間保存後の安定性は容認できなかった。ナトリウムラウリルスルフェートをネバつきの減少のため添加した。

- 43 -

200 g のAlcalase® 2.0 T を流動床スプレーコーターに入れ、そこで約130 m³/時の温風(40°C)の流れにより流動化した。4.9%のポリビニルアルコール、6.1%のナトリウムラウリルスルフェート、44.5%の水及び44.5%のエタノールの溶液を流動化した酵素の上へノズルにより3 g/分の割合でスプレーした。乱流エアミキサー内を支配した温度は約35~40°Cであった。容易に流れる粒状化した酵素組成物をついでコーティングした。コーティングした酵素は次のような特徴であった。コーティングは未コーティング酵素の重量の9%を占めた。粒状体は洗剤溶液中で20°Cで1分間に50%の溶解度、2分間に90%の溶解度を示した。コーティングした酵素のジペルオキシ酸漂白組成物中における安定性は90°F/85%相対湿度で4週間保存後に酵素の3.6%残留を示した。コーティングしない酵素の同じ条件下での安定性は4%残留であった。

## 例 11

BHT(抗酸化剤)を例10のポリビニルアルコー

- 44 -

ルに添加した時、酵素安定性は著しく増加した。200 g のAlcalase® 2.0 T を流動床スプレーコーターに入れ、そこで約130 m³/時の温風(40°C)の流れにより流動化した。4.44%のポリビニルアルコールと、5.56%のナトリウムラウリルスルフェートと、0.1%のBHTと、44.5%の水と、44.9%のエタノールを含む溶液を流動化した酵素の上へノズルを通じて4 g/分の割合でスプレーした。乱流エアミキサー内を支配した温度は約35~40°Cであった。容易に流れる粒状化した酵素組成物をついでコーティングした。コーティングした酵素は次のような特徴であった。コーティングは未コーティング酵素の重量の10.5%を占めた。コーティングは44%のポリビニルアルコールと、55%のナトリウムラウリルスルフェートと、1%のBHTとから成ることを目標とした。コーティングした酵素のジペルオキシ酸漂白組成物中における安定性は、90°F/85%相対湿度で4週間保存後に32%の酵素残留であった。未コーティングの酵素の同じ条件下での安定性は4%残留であった。

## 例 12

さらに別の例として、ケイ酸塩を遷移金属と組み合わせて酵素をカプセル化するのに使用した。ついでこのカプセルを過炭酸ナトリウムをベースとする乾燥漂白組成物と混合した。上記例5～6におけると同様、200 g のAlcalase® 2.0 T を流動床スプレーコーターに入れ、流速約130 m³/時の温風(50～55°C)の流れにより流動化した。100 ppmずつの銅(CuSO<sub>4</sub>として)、鉄(FeSO<sub>4</sub>として)、コバルト(CoSO<sub>4</sub>として)及びニッケル(NiSO<sub>4</sub>として)を含有する"D"ケイ酸ナトリウムを流動化した酵素の上へノズルを通じて 6 g /分の割合でスプレーした。ついで流動状酵素混合物はコーティングされた。例6におけるように、コーティングは未コーティング酵素の重量の22%を占めた。過炭酸塩ベースの乾燥漂白剤中における酵素の安定性は、90°F/85%相対湿度で4週間保存後に残留する酵素が89%であった。過炭酸塩組成物は54.6%のNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、43.96%の過炭酸塩、0.68%のTinopal 5 B M X-C (蛍光白色剤、チバ・ガイ

ギー)、0.48%の芳香料、及び0.28%のTriton X-100(非イオン系界面活性剤、抗粉化剤)から成っていた。コーティングした酵素の安定性(遷移金属なし)は良好ではあったが、同じ期間につきやゝ劣る(約79%)安定性であった。未コーティングAlcalaseは同じ期間につき貧弱な安定性(19%)であった。長期間安定性については、ケイ酸塩と遷移金属の両方でコーティングしたアルカラーゼは同じ温度/相対湿度の下で24週間良好な安定性を示した。すなわち約73%である。ケイ酸塩だけでコーティングしたアルカラーゼと未コーティングアルカラーゼとは、同じ24週間について、それぞれ残留活性度が52%と58%であった。Milezyme®の安定性は約2%と低かった。これは第5図にグラフによって示されている。

以上、家庭用漂白剤として有用な組成物について説明したが、本発明はその範囲内に入る変更及び修正をも意図しているものである。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図はコーティングしていない酵素(Alcalase

- 47 -

- 48 -

® 2.0 T)の粒子構造を示す走査電子顕微鏡写真、第2図は、モジュラス(SiO<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>Oの比)2.0のケイ酸ナトリウムで重量増25.5%にコーティングした酵素(Alcalase® 2.0 T)の粒子構造を示す走査電子顕微鏡写真、

第3図は核担体物質、酵素層及び抗粉化フィルム層をもつ酵素粒の模式断面図、

第4図は第3図に示すような酵素粒を本発明に従い保護コーティングで被覆した粒体の模式断面図、

第5図は酸化剤(過炭酸ナトリウム)中における酵素の比較安定性を示すグラフである。

主要符号

1 … 核担体物質	2 … 酵素層
3 … フィルム層	4 … 可溶性保護コーティング

特許出願人 ザ・クロロックス・カンパニー

代理 人 弁理士 竹 内 澄 夫

図面の添書

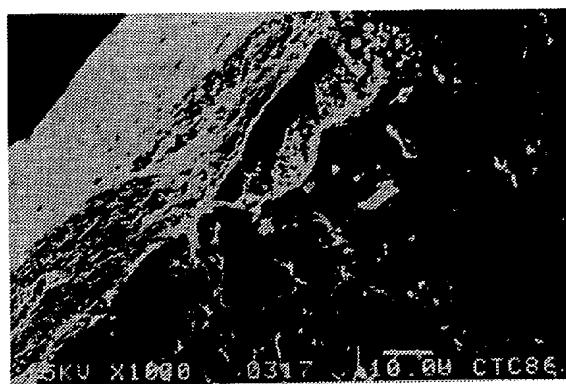


FIG.1

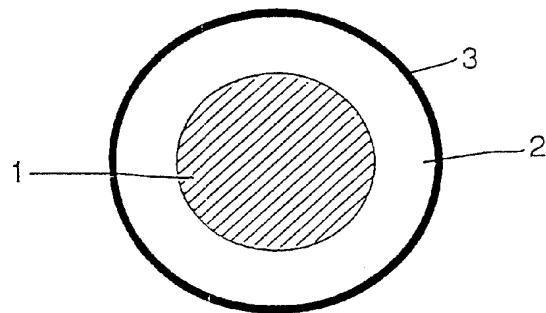


FIGURE 3



FIG.2

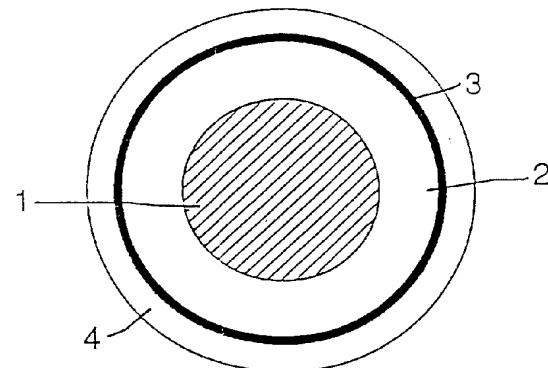


FIGURE 4

酵素安定性試験  
プロテアーゼ直接酸化剤にさらした

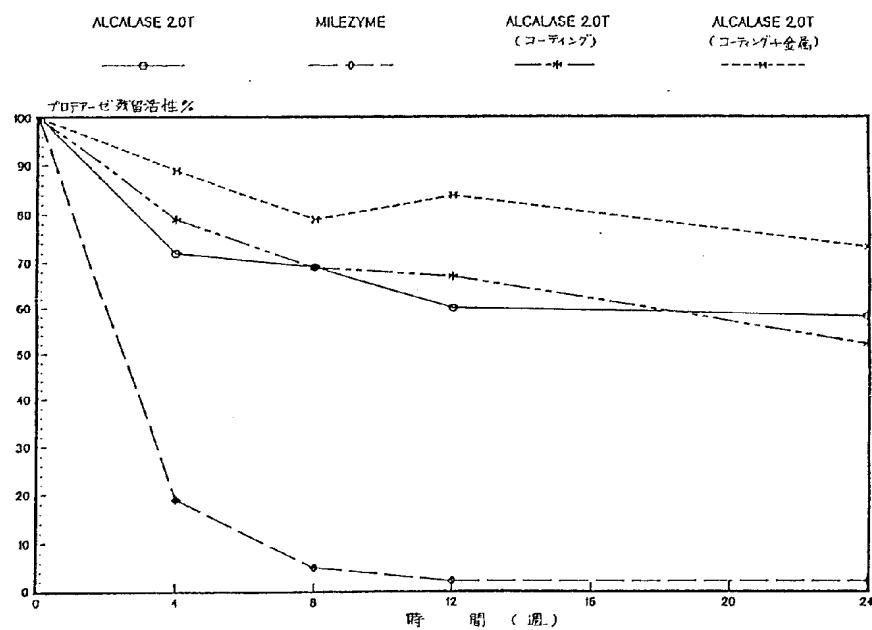


FIGURE 5

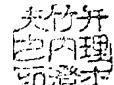
第1頁の続き

⑤Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	府内整理番号
D 06 L 3/02		7199-4L
D 06 M 11/79		9048-4L
16/00		
23/12		

## 手 続 補 正 書(方式)

平成 2 年 12 月 4 日

特許庁長官 植 松 敏 殿

1. 事件の表示 平成 2 年 特許願 第 225466 号
2. 発明の名称 乾燥漂白組成物におけるカプセル化した酵素
3. 補正をする者  
事件との関係 特許出願人  
名 称 ザ・クロロックス・カンパニー
4. 代理 人  
住 所 東京都港区西新橋 1 丁目 6 番 21 号  
大和銀行虎ノ門ビルディング  
電話 503-5460
- 氏 名 弁理士(6989) 竹 内 澄 夫 
5. 補正命令の日付 平成 2 年 11 月 27 日(発送日)
6. 補正の対象 図 面
7. 補正の内容 適正な図面代用写真(第 1 図、第 2 図)を別紙のとおり提出する。

